

担持ロジウム触媒による一酸化炭素の水素化反応

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

広長, 啓
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

清山, 哲郎
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17567>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 5 (1), pp.1-8, 1983-06-30. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

担持ロジウム触媒による一酸化炭素の水素化反応

荒井弘通・広長 啓・清山哲郎

(昭和58年3月28日 受理)

Hydrogenation of Carbon Monoxide over the Supported Rhodium Catalysts

Hiromichi ARAI, Akira HIRONAGA
and Tetsuro SEIYAMA

Hydrogenation of carbon monoxide has been studied at 250°C under 1 and 10 atm of pressure over rhodium catalysts supported on HY and NaY zeolite, silica, alumina, and titania. The characterization of these supported rhodium catalysts are done by XPS, IR, electron microscopy, and thermal desorption methods. The selectivity and the activity of the catalysts are strongly dependent on the nature of the support and on the state of the rhodium metal on the support surface. Hydrogenation of carbon monoxide at 250°C under 1 atm gives lower hydrocarbons and carbon dioxide. However, under 10 atm chain growth reaction proceeds with better selectivity for hydrocarbons of carbon atoms 2, 3, and 4, and moreover oxygenated compounds such as ethanol are also produced over Rh-Al₂O₃, Rh-TiO₂, and Rh-SiO₂ catalysts.

要 約

NaY および HY 型ゼオライト, シリカ, アルミナ, チタニア担体に, ロジウムをイオン交換法もしくは含浸法で担持させ Rh-NaY, Rh-HY, Rh-SiO₂, Rh-Al₂O₃, Rh-TiO₂ 触媒を調製し, 一酸化炭素の水素化反応を行なった. この5つの触媒を XPS, IR, 電子顕微鏡, 昇温脱離法などでキャラクタリゼーションを行ない, 各触媒の性質と常圧および10気圧の反応における活性選択性を検討した. XPS および IR 法の結果より HY, NaY, SiO₂, Al₂O₃ 担体上ではロジウムは1価で, HY 担体上のロジウムが最もカチオン性であった. TiO₂ 担体上では0価であった. 全ての触媒とも常圧反応ではメタン主体の低級炭化水素と二酸化炭素が生成したが, 10気圧下での反応では連鎖成長が進み, 特に炭素数2から4までの炭化水素の選択性が向上し, さらに Rh-Al₂O₃, Rh-TiO₂, および Rh-SiO₂ 触媒はエタノールなどの含酸素化合物も

生成した.

1. 緒 言

担持金属触媒や複合金属酸化物触媒による一酸化炭素の水素化反応により, パラフィン, オレフィン, 芳香族などの炭化水素およびアルコール, 酢酸などの含酸素化合物が生成する¹⁾. 特定の生成物を高選択性で合成させるために, 種々の固体触媒が精力的に研究および開発されている. Fischer-Tropsch 反応用の鉄もしくはコバルト触媒, メタン合成用のニッケル触媒, メタノール合成用の ZnO-CuO, ZnO-Cr₂O₃, CuO-Cr₂O₃ などの複合酸化物触媒が広く実用的に使われている. 触媒の種類および反応条件(温度, 反応圧, H₂/CO 比, 接触時間)により転化率と生成物分布は大きく変わる²⁾. また担体により金属の電子状態および金属粒子の分散状態が影響を受け, 触媒の性質が変わり, 反応活性および選択性が変化する.

著者らは Rh を NaY, HY 型ゼオライトにイオン交換法で担持させた触媒, および Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ に含浸法で担持させた触媒を調製し, ロジウム金属の電子状態を XPS 法で, 金属の分散状態を超高圧電子

顕微鏡で、一酸化炭素の吸着状態とその挙動を赤外吸収法で調べた。高圧流通式固定床反応装置を用いて一酸化炭素の水素化反応を行ない、活性および生成物分布に及ぼす担体の効果について詳しく検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

NaY 型ゼオライト (SK-40) 合成中の未反応のアルカリを、数時間煮沸、洗浄をくり返して除いたのち、0.1 mol/l の NaNO_3 溶液中 80~90°C で 2 時間かきまぜ、濾過する。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から合成した $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ の水溶液を、上記ゼオライトの 80°C の蒸留水中でかきまぜているところに滴下し、一昼夜放置してイオン交換した。その後 110°C、2 時間乾燥後、300°C、4 時間空気焼成した。10~20 メッシュに成型後、400°C、4 時間水素還元して Rh(2.0 wt%) - NaY 型ゼオライト触媒の調製を行なった。担体として用いた H 型ゼオライトは、NaY 型ゼオライトを NaNO_3 水溶液によりイオン交換、洗浄し、さらに NH_4NO_3 水溶液によるイオン交換と加熱操作 (450°C、5 時間) を 6 回くり返して行ない調製した。こうして得た H 型ゼオライトを Rh-NaY 型ゼオライト触媒と同様な方法でロジウムイオン交換し、Rh(2 wt%) - HY 型ゼオライト触媒を調製した。アルミナ担体はアルミニウムイソプロポキシドを 100°C で加水分解し、500°C、5 時間空気焼成して得た。シリカ担体はオルトケイ酸エチルを 99°C で加水分解し、500°C、5 時間空気焼成して得た。チタニア担体は四塩化チタンを 20°C で加水分解し、450°C、4 時間空気焼成して得た。上記で得たアルミナ、シリカ、チタニアをそれぞれロジウムが 2 wt% になるよう $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液に 90°C、2 時間含浸させ、乾燥後 300°C、3 時間空気焼成した。10~20 メッシュに成型後、4 時間水素還元し、Rh- Al_2O_3 、Rh- SiO_2 、Rh- TiO_2 触媒を調製した。

2.2 実験装置および操作

実験装置は高圧流通式固定床反応装置 (Fig. 1) で、反応管は 2 重構造から成り、外側がステンレス管で内側が長さ 400 mm、外径 15 mm のバイレックス製ガラス管で、その中央部にはステンレス製の熱電対保護管を有するものを用いた。高圧は反応管入口側のレギュレータと反応管出口後の背圧弁によって制御される。反応管に触媒 1~3 g を充填し、触媒層の上下

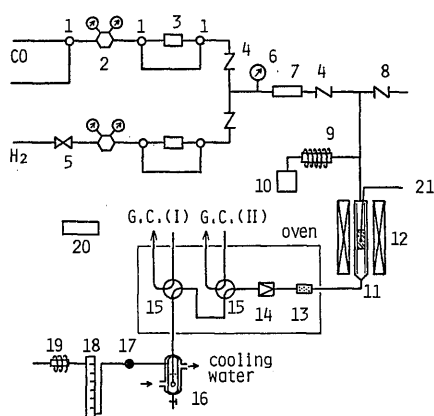


Fig. 1 Diagram of the high pressure reactor system

1. 3-way ball valve, 2. pressure control valve, 3. flow controller, 4. check valve, 5. shut-off valve, 6. pressure gauge, 7. decarbonyl tube (active carbon), 8. relief valve, 9. evaporator, 10. pump (reciprocal piston pump), 11. reactor, 12. furnace, 13. filter, 14. back pressure control valve, 15. gas sampling valve, 16. water containing trap, 17. gas sampling, 18. soap film meter, 19. after-burner, 20. CO sensor, 21. thermocouple, G.C.: gas chromatography

には 10 メッシュの硬質ガラス球を充填した。所定の比率および流量の一酸化炭素、水素、アルゴン混合ガスは、反応管上部に供給され、混合、予熱されて触媒層に送られる。反応開始前に反応温度で水素のみを 1 時間供給し、触媒の還元処理を行なった。反応後のガスは背圧弁で常圧にした。背圧弁を出たガスは 5°C に冷却した水の中をバブルさせ、含酸素化合物を溶解捕集後、ガス流量測定後排気した。ガスサンプリングは背圧弁のすぐ後に 2 つのサンプリングバルブをつけ、ガスクロマトグラフに連結させて行なった。

生成物の定量分析には水素炎型ガスクロマトグラフ (FID) 及び熱伝導型ガスクロマトグラフ (TCD) を使い、Table 1 に示すようなカラムを使用した。

2.3 物性測定

赤外吸収法に用いた試料の作製は、アルミナ乳鉢で 200 メッシュ以下に粉碎した触媒を 25 mg 秤量し、KBr 錠剤成型器で $1\text{t}/\text{cm}^2$ で圧縮成型して行ない、20 mmφ、厚さ 0.05 mm のディスク状試料を得た。

Table 1 Gas chromatography; columns and their analytical condition

Column	Column		Carrier gas	Compounds
	Length (m)	Temperature (°C)		
Sebaconitrile	10	40	N ₂	C ₁ ~C ₅ C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ C ₆ ~C ₂₀ Oxygenated Compounds CO, Ar CO ₂
Active alumina	3	40	N ₂	
SE-30	3	70→180(5°C/min)	N ₂	
PEG-400	2	65	N ₂	
Molecular sieve	2	55	He	
Silica gel	2	55	He	

この試料を真空系に接続した赤外吸収用セルに入れ、400°C 加熱排気後、一酸化炭素 約 20 Torr を導入し、日本分光製 IRA-1 型で 4000~650 cm⁻¹ の範囲で測定した。吸着後の各操作は従来と同じ方法で行なった。

XPS 法は、九州大学中央分析センターの VG 社製 ESCA-3MK II 装置で測定した。

超高圧電子顕微鏡は九州大学超高圧電子顕微鏡室の日本電子製 JEM-1000 型を使用し、加速電圧 1000 kV、倍率 10 万倍、露出時間約 5 秒で写真撮影し、3 倍に引き伸ばして焼きつけ、30万倍の写真を得た。

3. 結果及び考察

3.1 触媒のキャラクタリゼーション

電子顕微鏡写真の結果を調べると、Rh-NaY 触媒では 20~40 Å のロジウム金属粒子がゼオライト上に分布し、一方 Rh-HY 触媒ではロジウム金属粒子は全く観測されない。これは超高圧電子顕微鏡の担持金属粒子の検出限界が 6 Å なので、Rh-HY 触媒では 6 Å 以下のロジウム金属粒子が HY 担体上に高分散していると見られる。一方 Rh-Al₂O₃ 触媒では 7~30 Å、Rh-SiO₂ 触媒では 7~20 Å で金属粒子のコントラストが強く、粒子の厚みが大きいと考えられる。粒子の大きさが小さいほどロジウムと担体との相互作用は大きいので、担体からの影響は、Rh-HY 触媒の方が Rh-NaY 触媒より強いと推定できる。ロジウム上の一酸化炭素の赤外吸収位置を Table 2 に示すが、吸着種の吸収強度、昇温脱離、水素もしくは酸素との反応性及び Table 2 のロジウム錯体との比較から Rh-NaY 触媒では 2102 cm⁻¹ と 2046 cm⁻¹、2091 cm⁻¹ と 2026 cm⁻¹ の 2 組の Twin 型吸着種に帰属される。Rh-HY 触媒では 2113 cm⁻¹ と 2054 cm⁻¹ 及び 2054 cm⁻¹ の shoulder に 2060 cm⁻¹ の吸収帯が観

Table 2 CO stretching frequencies of linear and twin species on rhodium

Catalyst and Species	ν _{CO} (cm ⁻¹) ^{a)}		Reference
	asym	sym	
Rh(I)(CO) ₂	2115	2050	3
Rh(III)-CO ^{b)}	2105	2035	3
[RhCl(CO) ₂] ₂	2172 and 2105	2138 and 2035	4
[RhCl(CO) ₂ Cl ₄]-	2089	2003	5
Rh-NaY	2106	2125	this work
	2102	2046	
	2091	2026	
Rh-HY	— ^{c)}	2060(sh) ^{d)}	this work
	2113	2054	
Rh-Al ₂ O ₃	2086	2027	this work
	2050 ^{e)}		
Rh-SiO ₂	2082	2026	this work
	2054 ^{e)}		
Rh-TiO ₂	2086	2030	this work
	2062	2000	

a) asym: asymmetric vibration, sym: symmetric vibration

b) This species can be assigned as twin species or two linear species, probably two linear species

c) overlapped by the absorption band at 2113 cm⁻¹

d) shoulder peak

e) linear species

測された。Rh-HY 触媒の場合もおそらく 2 組の Twin 型吸着種が現われ、2060 cm⁻¹ に対応する非対称伸縮振動は 2113 cm⁻¹ の大きな吸収帯と重複し、観測されないと思われる。Rh-Al₂O₃ 触媒では 2086 と 2027 cm⁻¹ に、Rh-SiO₂ 触媒では 2082 と 2026 cm⁻¹ に、Rh-TiO₂ 触媒では 2086 と 2030 cm⁻¹ 対をなして吸収帯が現われるが、これらは Twin 型吸着種に帰属される。Rh-HY、Rh-NaY、Rh-Al₂O₃、Rh-SiO₂ 触媒上に吸着した一酸化炭素の Twin 型吸着種は Table 2 に示すように Primet らのロジウムカルボニル錯体の吸収スペクトルの結果と比較すると

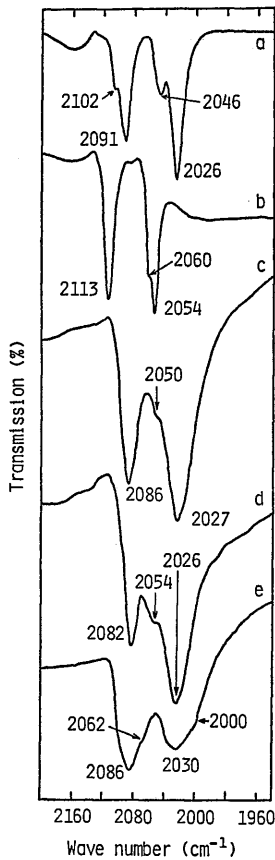


Fig. 2 Infrared spectra of CO adsorbed on the supported rhodium catalysts
 a : Rh-NaY, b : Rh-HY, c : Rh-Al₂O₃, d : Rh-SiO₂, e : Rh-TiO₂

ロジウムは3価でなく1価であると結論される³⁾。Rh-Al₂O₃触媒には2050 cm⁻¹に、Rh-SiO₂の触媒には2054 cm⁻¹にそれぞれLinear型の吸着種が現われた(**Fig. 2**)。

一酸化炭素の吸着状態は、一酸化炭素($\nu_{CO}=2143$ cm⁻¹)の炭素の孤立電子対(5 σ 軌道)から金属に電子が供与され、一方金属側から一酸化炭素の π 軌道への逆供与(back donation)が起こり、金属-炭素結合が生じるとともに炭素-酸素結合が弱められる。Rh-HY触媒の対称伸縮振動が他のロジウム触媒より高波数側に観測されることは、Rh-HY触媒のロジウムが最もカチオン性で逆供与は少なく、吸着一酸化炭素の炭素-酸素結合が強いことを示唆している。またRh-TiO₂触媒のCO吸着種は幅広くしかも最も

低波数側に現われる。TiO₂担体のロジウムは1価より金属状態に近いものと考えられる。

XPS法によりロジウムの3d_{5/2}の束縛エネルギーを調べると、Rh-NaY触媒では308.2 eV、Rh-HY触媒では308.9 eVであった。Okamotoらは、ロジウム金属307.2 eV、Rh(I)は309.0~307.2 eV、Rh(III)は309.5 eV以上と報告している⁶⁾。したがって、[Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂のイオン交換法により調製したRh-HY及びRh-NaYの両触媒とも、水素還元によりロジウムは1価に還元されている。さらに**Table 2**に示すように、両触媒上への一酸化炭素の吸着状態における赤外吸収の結果とロジウムカルボニル錯体などの赤外吸収の結果とを比較すると、やはりゼオライト状のロジウムは3価でなく1価の状態に近い。Rh-Al₂O₃触媒、Rh-SiO₂触媒におけるロジウムの3d_{5/2}の値はそれぞれ308.6及び308.5 eVで、やはりRh(I)であろう。一方Rh-TiO₂触媒の場合は307.6 eVでRh(0)であると思われる。赤外吸収で求めたロジウムの価数とXPSで得られた結果とは全く一致していることが明らかになった。

3.2 一酸化炭素吸着種の挙動

Rh-HY、Rh-NaY、Rh-Al₂O₃、Rh-SiO₂及びRh-TiO₂触媒を、一酸化炭素約20 Torrの存在下、所定の温度で30分加熱した後、赤外吸収スペクトルを室温で測定した。各温度におけるその一酸化炭素吸着種の2054 cm⁻¹(Rh-HY)、2026 cm⁻¹(Rh-NaY)、2027 cm⁻¹(Rh-Al₂O₃)、2026 cm⁻¹(Rh-SiO₂)、もしくは2022 cm⁻¹(Rh-TiO₂)の吸収強度をプロットすると、**Fig. 3**に示すようにRh-HY触媒を除いた他の4つの触媒は、極大値の温度まで温度の上昇に伴い吸着量は増加し、極大値以上の温度では減少した。極大値の温度はRh-NaYが220°C、Rh-Al₂O₃が200°C、Rh-SiO₂が120°C、Rh-TiO₂が120°Cであった。

Fig. 3は400°C、4時間排気処理後一酸化炭素を吸着させた場合であるが、一酸化炭素吸着前に水素前処理もしくは酸素前処理を試みたところ同一の触媒では水素前処理、排気処理の方が酸素前処理よりも低い温度で一酸化炭素の吸着量が増加した。最もカチオン性なRh-HY触媒のみが一酸化炭素に還元され400°Cまで徐々に吸着量が増加すること及び還元処理の方が吸着量の多いことを考えると、還元状態ほど一酸化炭素が吸着しやすいことが明らかになった。即ち、ロジウムから一酸化炭素への逆供与が大きいほど一酸化炭

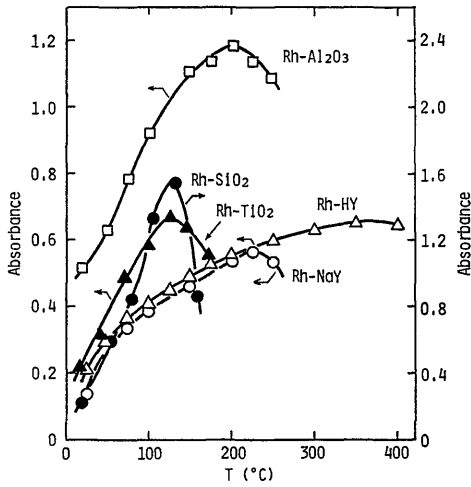


Fig. 3 The adsorption of CO on the supported rhodium catalysts, Wave number of absorbed band, Rh-NaY: 2026 cm^{-1} , Rh-HY: 2054 cm^{-1} , Rh- Al_2O_3 : 2027 cm^{-1} , Rh-SiO₂: 2026 cm^{-1} , Rh-TiO₂: 2022 cm^{-1}

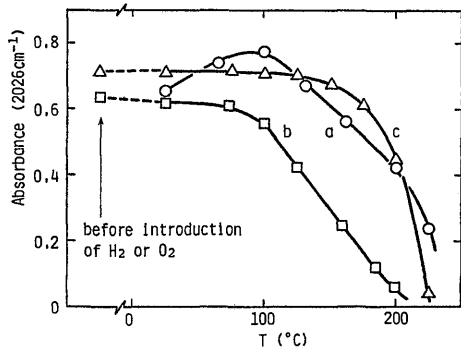


Fig. 4 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-NaY catalyst
 a: Thermal desorption of twin adsorbed species
 b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
 c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

素の吸着種が安定するからであろう。ロジウムから逆供与の大きいと考えられる TiO₂, SiO₂ 担体では 200°C 付近で一酸化炭素吸着種が消失するのは炭素一酸素結合が解離し表面が解離炭素に覆われ、昇温とともに解離炭素が増え一酸化炭素が吸着しなくなるから

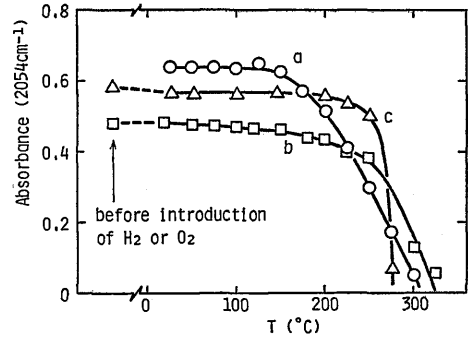


Fig. 5 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-HY catalyst
 a: Thermal desorption of twin adsorbed species
 b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
 c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

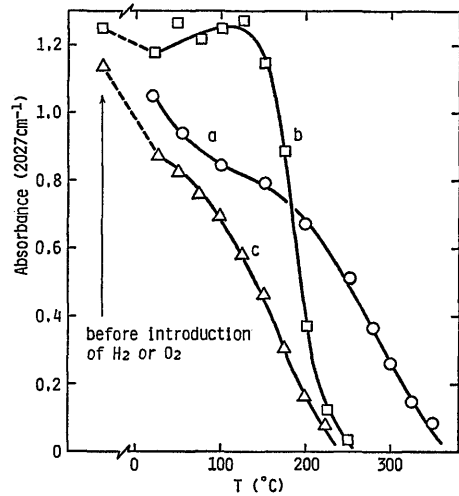


Fig. 6 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh- Al_2O_3 catalyst
 a: Thermal desorption of twin adsorbed species
 b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
 c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

だと考えられる。

各触媒上の一酸化炭素吸着種の挙動, (1) 昇温脱離, (2) 吸着種と水素 (20 Torr) の反応, (3) 吸着

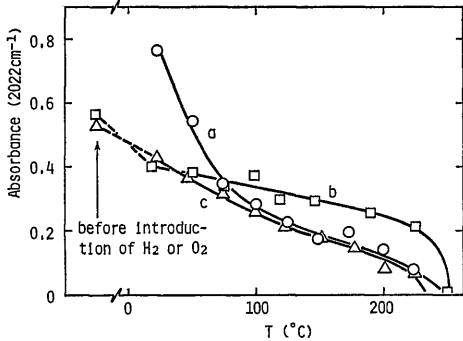


Fig. 7 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-SiO₂ catalyst

- a : Thermal desorption of twin adsorbed species
- b : Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
- c : Reaction of twin adsorbed species with oxygen

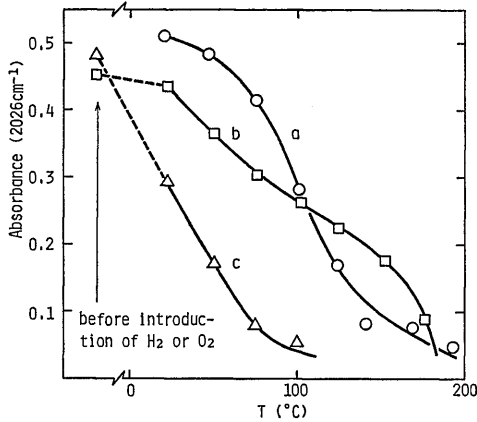


Fig. 8 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-TiO₂ catalyst

- a : Thermal desorption of twin adsorbed species
- b : Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
- c : Reaction of twin adsorbed species with oxygen

種と酸素 (20 Torr) との反応を赤外吸収法で調べた結果を Fig. 4, 5, 6, 7, 8 に示す。Rh-HY 触媒は昇温脱離、水素、酸素との反応とも非常に起こりにくく、300°C 前後まで吸着種が存在する。一酸化炭素吸着種の安定性に加えて、水素と酸素が Rh-HY 触媒上

では活性化しにくいのではないと思われる。吸着種と酸素との反応性は $TiO_2 > SiO_2 > Al_2O_3 \geq NaY > HY$ で Fig. 3 が示した極大値の温度の序列と同じである。一酸化炭素の吸着種の極大値が低い温度ほど酸化反応は進みやすいことを示している。即ち一酸化炭素が解離しやすい触媒ほど酸化反応が進行しやすい。昇温脱離による一酸化炭素吸着種の消失傾向と水素との反応による吸着種の消失傾向は Rh-HY 触媒ではほぼ同じで、Rh-TiO₂ 触媒と Rh-SiO₂ 触媒は昇温脱離の方が低い温度でおこり、Rh-NaY 触媒と Rh-Al₂O₃ 触媒では水素との反応の方が低い温度でおこる。Rh-HY 触媒上の一酸化炭素吸着種は極めて安定であることが昇温脱離、水素、酸素との反応からわかる。一方、酸素活性はゼオライト担持触媒にはあまりなく、TiO₂ 担持触媒は非常に高い。水素との反応の方が昇温脱離より低い温度で消失する Rh-Al₂O₃ 触媒と Rh-NaY 触媒は高い水素活性を有するものと考えられる。

3.3 一酸化炭素の水素化反応

250°C の常圧反応における活性序列は Fig. 9 (選択性は全ての一酸化炭素基準で算出した) に示すように、 $HY > Al_2O_3 > TiO_2 > NaY > SiO_2$ で、CH₄ の選択性は $Al_2O_3 > SiO_2 > TiO_2$ であった。一方二酸化炭素の生成は、 $TiO_2 \geq SiO_2 > Al_2O_3 \geq NaY > HY$ であった。HY 触媒は n-ブタンとブテン類の生成が少なく、イソブタンの生成が多い。水素化活性が高いのと同様に、プロトン酸点が骨格異性化反応に関与しているこ

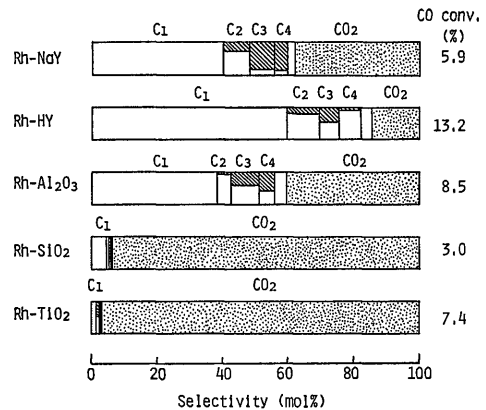


Fig. 9 Product distribution over the supported rhodium catalysts at 0.1 MPa (523K, H₂/CO=2, W/F=10 g-cat·h/mol) ■: olefin, □: carbon dioxide

とがわかる。Rh-NaY 及び Rh-Al₂O₃ 触媒は生成物分布が非常に似ている。即ち Rh-NaY 及び Rh-Al₂O₃ 触媒では、メタンと二酸化炭素の選択性はともに両触媒とも凡そ 40% であり、他にプロピレンとブテンの生成が多かった。Rh-TiO₂ と Rh-SiO₂ 触媒は水素活性が弱く、90% 以上も二酸化炭素が生成した。また反応後担体上に炭素の沈着が見られる。このように担体により同じロジウム担持触媒でも活性選択性が大きく異なることが見出された。

10 気圧での活性序列は TiO₂ > Al₂O₃ > NaY > HY > SiO₂ となり、Rh-HY と Rh-SiO₂ 触媒は高圧の方が活性は低く、両触媒とも一酸化炭素の転化率は 1% 以下であり、メタンの選択性は 95% 以上であった (Fig. 10)。いずれの触媒も生成物分布は、常圧では炭素数が 6 以下の炭化水素と二酸化炭素だけであったが、一方高圧下では連鎖成長が進み炭素数の多い炭化水素が生成した。生成したパラフィンのほとんどが直鎖状であった。Rh-NaY 触媒ではメタンは 33%、炭素数 2 から 4 までの炭化水素は合わせて 42%、5 と 6 の炭化水素は 20% 生成し、含酸素化合物は全く生成しなかった。オレフィンとパラフィンとの比は炭素数の多いほど多くなり、炭素数 4 ではその比は 0.5 であった。Rh-Al₂O₃ 触媒はメタンが 54%、エチレンは殆ど生成しなかったが、プロピレン、ブテン類はそれぞれプロパン、ブタンとほぼ等量生成した。Rh-TiO₂ 触媒ではシクロヘキサンも生成した。しかし、いずれ

の触媒も芳香族は生成しなかった。Rh-TiO₂, Rh-Al₂O₃, Rh-SiO₂ 触媒では含酸素化合物が生成し、Rh-TiO₂ 触媒では一酸化炭素当りの選択率 7% で、メタノール、エタノール、ブタノールやアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトンなどが生成し、特にエタノール、n-ブチルアルデヒド、n-ブチルアルコールの生成が多かった。Rh-Al₂O₃ 触媒では一酸化炭素当りの選択率 11% で、メタノール、エタノール、プロパノール、Rh-SiO₂ 触媒ではわずかにエタノールのみ生成した。いずれの触媒もエタノールが最も多い。一方 HY, NaY 担体では表面上の B 酸点により脱水が促進され、高圧下でも含酸素化合物は生成しないと考えられる。低級オレフィンの生成が最も著しいのは Rh-TiO₂ 触媒で、炭素数 2 から 4 までの炭化水素中の 70~80% を占める。特にプロピレンの生成が多い。オレフィン生成は反応温度が高くなるとパラフィンになるので減少する。二酸化炭素の生成は高圧によりかなり抑制され、Rh-TiO₂ 触媒以外の触媒では殆ど生成しなかったが、Rh-TiO₂ 触媒でも一酸化炭素当りの選択率は減り、凡そ 16% であった。

4. 結 論

1. XPS 法で求めた Rh 3d_{5/2} の束縛エネルギーより TiO₂ 担体上のロジウムは 0 価で HY, NaY, Al₂O₃ 及び SiO₂ 担体上では 1 価であった。

2. IR 法より求めた一酸化炭素の吸着種の ν_{CO} 値は Rh-HY 触媒が最も高波数で Rh-TiO₂ 触媒が最も低波数であった。したがって触媒から一酸化炭素への逆供与は Rh-TiO₂ 触媒が最も大きく、Rh-HY 触媒が最も小さい。

3. 同一触媒における一酸化炭素は水素還元前処理及び排気前処理をした方が酸化前処理より吸着しやすい。

4. 5 つの触媒のうち、超高圧電子顕微鏡の観察から HY 体上のロジウムが最も高分散であった。

5. 反応圧以外は全て同一条件での常圧と 10 気圧の反応を比較すると、一酸化炭素当りの転化率、生成物分布は大きく異なる。先ず転化率は Rh-TiO₂, Rh-NaY, Rh-Al₂O₃ 触媒で増し、Rh-HY, Rh-SiO₂ 触媒では大きく減少した。次にメタンと二酸化炭素の生成は高圧にすると抑制されるが、一方連鎖成長は進み、Rh-Al₂O₃, Rh-TiO₂, Rh-SiO₂ 触媒では含酸素化合物も生成した。

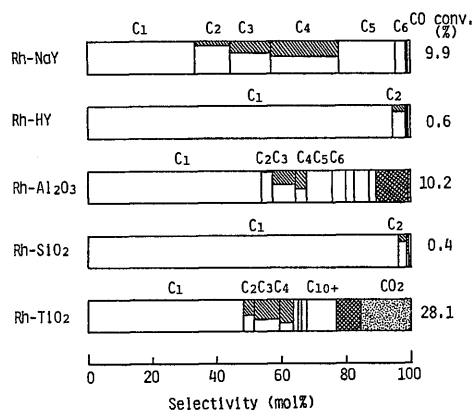


Fig. 10 Product distribution over the supported rhodium catalysts at 1.0 MPa (523K, H₂/CO=2, W/F=10 g-cat·h/mol) ▨: olefin, ▩: oxygenated compounds, ▤: carbon dioxide

参 考 文 献

- 1) D. L. King, J. A. Cusumano, R. L. Garten: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **23**, 233 (1981).
 - 2) 荒井弘通: *有機合成協会誌* **40**, 1145(1982).
 - 3) M. Primet, J. C. Vedrin, C. Naccache: *J. Mol. Catal.*, **4**, 411 (1978).
 - 4) C. W. Garland: *J. Chem. Phys.*, **36**, 1094 (1962).
 - 5) D. Forster: *Inorg. Chem.*, **8**, 2556 (1969).
 - 6) Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaka, S. Teranishi: *J. Catal.*, **58**, 82 (1979).
-